Beiträge zur Kenntnis

der

ungesättigten Ketone.

Inaugural-Dissertation

zur

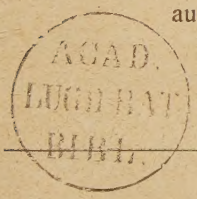
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Hans Buck
aus Hamburg



Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1904.

Referent: Herr Prof. Stoermer.

Einleitung.

Ein Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Aceton ist zuerst von Baeyer[1] dargestellt worden, indem er Chlorzink als wasserentziehendes Mittel auf ein Gemisch beider Komponenten einwirken liess. Das erhaltene Produkt sprach er als ein Methylketon der Zimmtsäure an. Auf synthetischem Wege durch Destillation der Kalksalze von Essigsäure und Zimmtsäure in molekularen Mengen gelang es Engler und Leist[2] ein Keton von der Zusammensetzung $C_6H_5 . CH = CH . CO . CH_3$ zu erhalten, welches sie Aceto-Cinnamon nannten. Der Körper war mit dem von Baeyer dargestellten identisch. Denselben Körper suchten Claisen und Claparède[3] durch die kondensierende Wirkung der gasförmigen Salzsäure aus Benzaldehyd und Aceton zu erhalten. Sie kondensierten gleiche Teile Benzaldehyd und Aceton, erhielten aber eine andere Verbindung, indem sich 2 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Aceton unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigt hatten, also ein Dibenzalaceton; es gelang ihnen nicht,

1) Ann. Suppl. II. 82 (1867).
2) Ber. 6, 254 (1873).
3) Ber. 14, 350 (1881).

auf diesem Wege die Monoverbindung darzustellen. Später stellten dieselben[1] das Benzalaceton aus Aceton, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr bei 160—170° dar, doch waren die Ausbeuten ganz unbefriedigend.

Schmidt[2] hatte inzwischen die Beobachtung gemacht, dass verdünnt wässerige Lösungen von Alkali ebenfalls kondensierend auf Benzaldehyd und Aceton einwirken. Es blieb jedoch erst Claisen[3] vorbehalten, Aufklärung über diese Reaktion in alkalischer Lösung zu geben. Er stellte fest, dass sich je nach Anordnung der Versuche die Mono- wie auch die Dibenzalverbindung darstellen lässt. In der Folge haben nun Claisen und seine Schüler diese Kondensationsmethode mit wässerigem Alkali sehr ausgebaut und auch andere Ketone wie z. B. Acetophenon mit Benzaldehyd kondensiert.

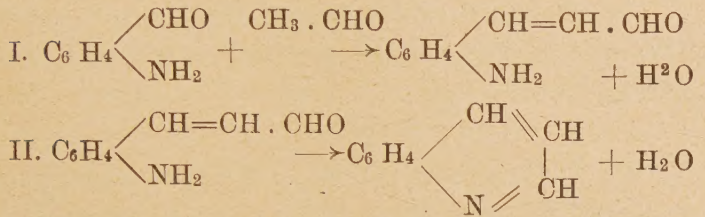
Vorländer[4] stellte dann fest, dass bei der Kondensation von Diäthylketon mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung die Methylengruppe mit dem Aldehydrest reagiert unter Bildung von Benzaldiäthylketon.

Es gelang zuerst P. Friedländer[5] den o-Amidobenzaldehyd, also einen substituierten Benzaldehyd nach obigem Verfahren mit Aldehyden Ketonen zu kondensieren. Eine verdünnte wässerige Lösung von

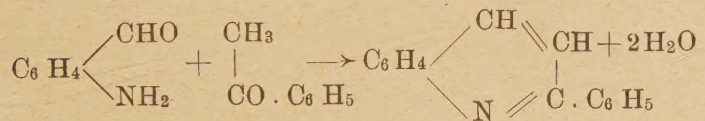
---

1) Ber. 14, II. 2461 (1881).
2) Ber. 14, 1459 (1881).
3) Ber. 14, 2468 (1881).
4) Ann. 294, 296 (1897).
5) Ber. 15, II. 2574 (1882).

o-Amidobenzaldehyd mit etwas Aldehyd und einigen Tropfen Natronlauge erwärmt, gab sofort Chinolin. Die Bildung des Chinolins aus den beiden Komponenten kann man nach folgender Gleichung erklären:



Man muss zuerst die Bildung von o-Amidozimmtaldehyd annehmen, aus welchem durch Wasserabspaltung das Chinolin entsteht. In einer Reihe von Untersuchungen haben nun P. Friedländer und Göhring[1] nachgewiesen, dass die Bildung von Chinolin nicht auf Aldehyde und o-Amidobenzaldehyd beschränkt ist, sondern dass auch Ketone in analoger Weise mit o-Amidobenzaldehyd reagieren unter Bildung von Chinolinderivaten. Von Ketonen wurden Aceton und Acetophenon in das Bereich ihrer Untersuchungen gezogen, und das Acetophenon z. B. reagiert mit o-Amidobenzaldehyd unter Bildung von α-Phenylchinolin in folgender Weise:



Es war nun von Interesse, festzustellen, wie sich ein substituiertes Aceton, wie das von R. Stoermer[2] zuerst dargestellte Phenacetol mit o-Amidobenzaldehyd

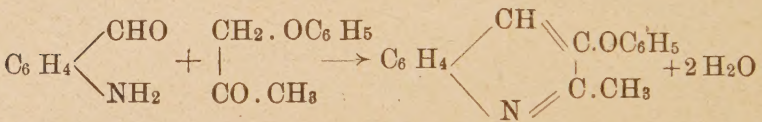
1) Ber. 16, II. 1833 (1883).
2) Ber. 28, 1254 (1885).

zu einem Chinolinderivat kondensieren würde. Auch die Kondensationsprodukte aus o-Nitrobenzaldehyd und Phenacetol konnten bei der Reduktion ein Chinolinderivat geben.

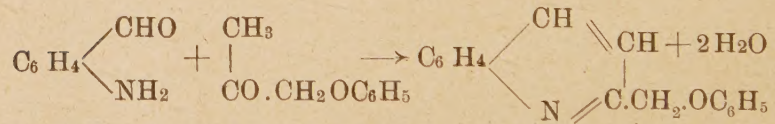
Das Phenacetol enthält als ein substituiertes Aceton unsymmetrisch eine Methyl- und eine Methylengruppe an Carbonyl gebunden:

$$CH_3\,CO\,.\,CH_2\,.\,OC_6\,H_5.$$

Da, wie schon kurz erwähnt, die Methylengruppe in alkalischer Lösung reaktionsfähig gegen Aldehyde ist, sind bei der Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Phenacetol zwei isomere Chinolinderivate theoretisch möglich: Einmal kann man die Reaktion in folgende Gleichung kleiden:



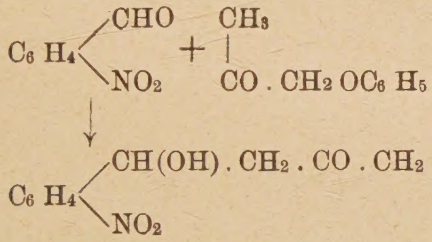
wenn man annimmt, dass die Methylengruppe mit dem Aldehydrest reagiert hat. Im andern Falle musste die Methylgruppe ihren Wasserstoff gegen den Benzalrest austauschen und sich das isomere Kondensationsprodukt bilden:



In der Tat erhielt ich sehr glatt in alkalischer Lösung aus o-Amidobenzaldehyd und Phenacetol ein Chinolinderivat, an dem von vornherein nicht zu ersehen war, ob ein β-Phenoxychinaldin oder ein α-Phenoxymethylchinolin vorlag.

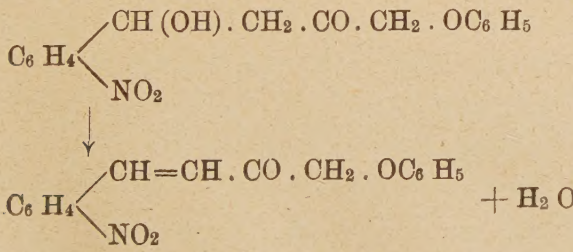
Es gelang mir ebensowenig wie Friedländer, ein aldolartiges Zwischenprodukt zu isolieren, doch ich fand, dass o-Nitrobenzaldehyd mit Phenacetol, als einem substituierten Aceton, in alkalischer Lösung Indigo bildet. Aus diesem Grunde wäre es möglich, dass auch hier die dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe mit dem Aldehydrest in Reaktion tritt. In diesem Falle würden sich analog wie bei Baeyer und Drewsen aldolartige Derivate unter denselben Bedingungen isolieren lassen.

Man kann die Reaktion in folgender Weise formulieren:

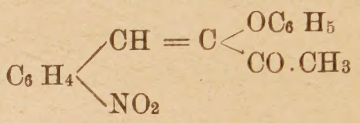


Durch weiteres Kondensieren mit Alkali müsste dieser Körper leicht Indigo ergeben.

Durch Wasserabspaltung aus dem o-Nitro-β-phenylmilchsäurephenoxymethylketon würde sich ein o-Nitrozimmtsäurephenoxymethylketon und daraus durch Abspaltung von Phenoxyessigsäure Indigo bilden.

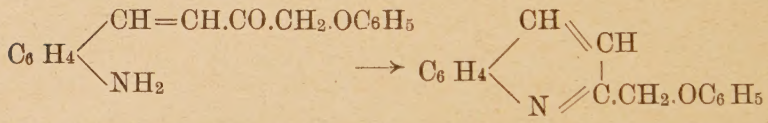


Reagierte die Aldehydgruppe hingegen mit der Methylengruppe, so würde sich aus dem Zwischenprodukt



die Indigobildung nicht erklären lassen, da sich ja Essigsäure oder eine substituierte Essigsäure abspalten muss, was hierbei nicht möglich erscheint.

Das o-Nitrozimmtsäurephenoxymethylketon würde sich durch geeignete Reduktion mit einem neutralen Reduktionsmittel in die Amidoverbindung überführen lassen, welche durch wasserentziehende Mittel Ringschluss zum Chinolin bilden könnte. Die Reaktion verliefe dann nach folgender Gleichung:



Claisen und Matthews[1] haben zuerst gefunden, dass sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Acetessigester auf 1 Mol. Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser ein Kondensationsprodukt bildet. Der Acetessigester ist auch ein Keton von unsymmetrischer Struktur, doch setzt obige Kondensation auch 2 isomere Produkte voraus. Sowohl Methyl- als auch Methylengruppe, beide dem Carbonyl benachbart, können ihren Wasserstoff gegen den Aldehydrest austauschen. Als Kondensationsmittel wurde Salzsäuregas verwendet, und die Untersuchungen haben ergeben, dass stets die Methylengruppe in Reaktion tritt. Nur in einem Falle

1) Ann. 218, 170—177 (1883).

gelang es ihnen, den Benzalrest in die Methylgruppe einzuführen und zwar beim Mono- und Diäthylacetessigester, wenn die Methylengruppe teilweise oder ganz durch Äthyl substituiert war. Es gelang ihnen nicht, einen dialdehydsubstituierten Acetessigester zu erhalten. Auf dieselbe Weise haben Knövenagel und Werner[1] mit Salzsäuregas Benzalacetylaceton aus Acetylaceton und Benzaldehyd dargestellt, ferner auch das Benzalbenzoylaceton. In beiden Verbindungen war der Benzalrest in die Methylengruppe eingetreten.

Harries und Müller[2] haben das Verhalten des unsymmetrischen Methyläthylketons gegen Benzaldehyd untersucht und nicht nur Salzsäuregas, sondern auch verdünnt wässerige Lösungen von Alkali als Kondensationsmittel verwendet. Sie erhielten je nach Anwendung von Salzsäuregas oder verdünnt wässerigem Alkali beide isomeren Kondensationsprodukte. In der alkalischen Lösung war die Methylgruppe bevorzugt:

$$C_5H_6 . CH = CH . CO . CH_2CH_3$$

während mit Salzsäuregas der isomere Körper entstand:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C . CO . CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ C_6H_5 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH \end{array}$$

Ähnliche Beobachtungen hatten Guido Goldschmidt und K. Krczmar[3] gemacht beim Phenylaceton. Auch hier bewirkt Alkali die Kondensation an Methyl, während Salzsäuregas diese am Methylen bewirkt.

---

1) Ann. 281, 80 (1894).
2) Ber. 35, 966 (1902).
3) Monatshefte XXII, 659 (1901).

I

$$C_6H_5.CH_2.CO,CH=CHC_6H_5$$

II

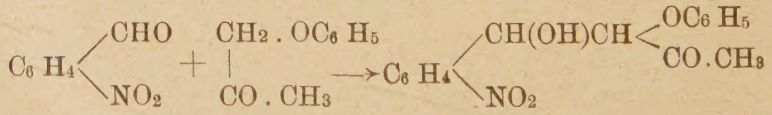
$$C_6H_5.C.CO.CH_3$$
$$\|$$
$$C_6H_5.CH$$

Harries und Bromberger[1] haben neuerdings dasselbe für die Einwirkungsprodukte von Benzaldehyd auf Methylpropylketon gefolgert und in alkalischer Lösung das α-Benzalmethylpropylketon erhalten, während durch Salzsäuregas das γ-Benzalmethylpropylketon entstand.

Vor kurzer Zeit haben R. Stoermer und Wehln[2] das Phenacetol mit Benzaldehyd und substituierten Benzaldehyden kondensiert; dieselben sind zu sehr interessanten Ergebnissen gekommen.

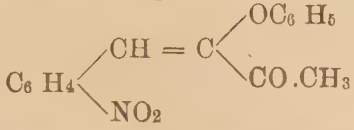
Phenacetol liefert mit Benzaldehyd sowohl in alkalischer Lösung als auch mit Salzsäuregas dasselbe Kondensationsprodukt. Genau umgekehrt wie beim Methyläthylketon und Phenylaceton ist hier die Methylengruppe die reaktionsfähigere.

Da sich in einzelnen Fällen herausgestellt hat, dass in alkalischer Lösung die dem Carbonyl benachbarte Methylengruppe reaktionsfähiger als die Methylgruppe ist, kann die Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Phenacetol dann nach Wehln in folgender Weise verlaufen:



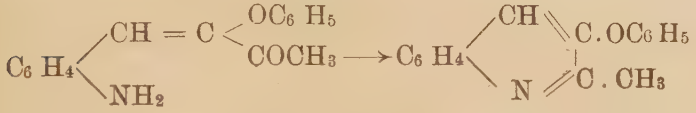
1) Ber. 35, 3088 (1902).
2) Ber. 35, 3550 (1902).

und daraus würde durch Wasserabspaltung die schon oben erwähnte Verbindung



ein o-Nitrobenzalphenacetol entstehen, welches durch weitere Kondensation mit Alkali kein Indigo mehr bilden kann.

Durch neutrale Reduktionsmittel würde sich aus der o-Nitrobenzalverbindung die Amidoverbindung darstellen lassen, welche ebenfalls durch Ringschluss ein Chinolinderivat bilden könnte:



Somit würde man aus o-Nitrobenzaldehyd auf Umwegen zu denselben isomeren Chinolinderivaten gelangen können, wie direkt durch Kondensation von o-Amidobenzaldehyd und Phenacetol.

Ich erhielt durch Kondensation in wässeriger alkalischer Lösung einen gut krystallisierenden Nitrokörper, welcher bei weiterer Kondensation kein Indigo gab. Durch Reduktion nach der Methode von Friedländer mit Ferrosulfat und Ammoniak erhielt ich sofort ein Chinolinderivat, welches sich als völlig identisch mit dem von mir aus o-Amidobenzaldehyd und Phenacetol dargestellten erwies.

Die Identität beider Chinoline gab allerdings noch keinen Aufschluss über die genaue Konstitution, wenn auch die Unmöglichkeit einer Indigobildung aus der Nitroverbindung vielleicht als Anhalt dienen kann.

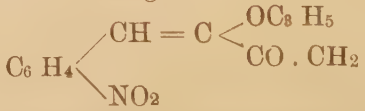
Zur Konstitutionsbestimmung versuchte ich bei verschiedenen Temperaturen im Einschmelzrohr mit Salzsäure Spaltungsprodukte des Chinolins zu fassen, doch ich erhielt stets das Ausgangsmaterial zurück.

In einem Verfahren der Höchster Farbwerke[1] zur Darstellung der Zimmtsäure und substituierter Zimmtsäuren aus Benzylidenaceton und dessen substituierten Produkten wird zuerst die unterchlorige Säure als Oxydationsmittel angewandt. Später hat Einhorn[2] diese Methode zur Darstellung der p-Methoxyphenylacrylsäure aus p-Methoxyphenylacrylsäuremethylketon benutzt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_3O.C_6H_5.CH=CH.CO.CH_3 + 3\,ClOH + H_2O = CH_3O.C_6H_5.CH=CH.COOH + CHCl_3 + 3\,H_2O.$$

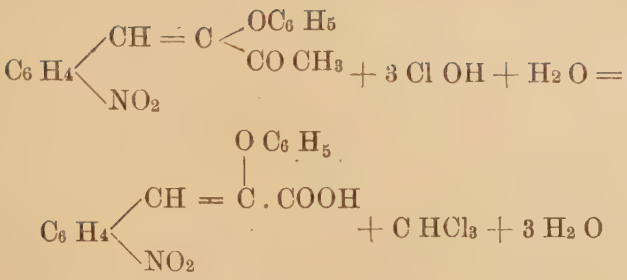
R. Stoermer und Wehln[3] haben endlich eine Reihe von ungesättigten Ketonen, welche die Gruppe $CO\,CH_3$ enthielten, mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron zu den betreffenden Carbonsäuren oxydiert.

Wenn man annimmt, dass in unserer Nitroverbindung die Methylengruppe mit dem Aldehydrest reagiert hat, und wir somit das oben formulierte Zwischenprodukt von der Zusammensetzung



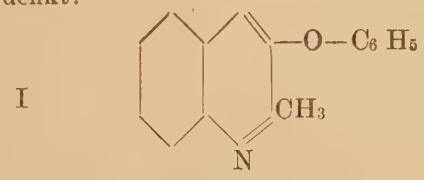
erhalten haben, so müsste sich nach obigem Oxydationsverfahren eine α-Phenoxy-o-nitrozimmtsäure bilden nach folgender Gleichung:

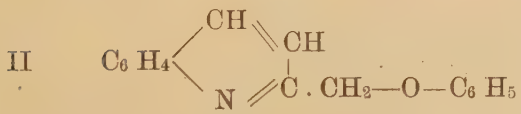
1) Meister, Lucius und Brüning Ber. 16, 449 (1883).
2) Ann. 243, 363 (1888).
3) Ber. 35, 3549 (1902).



Verschiedene Oxydationsversuche der Nitro-Verbindung mit unterchloriger Säure führten unter Chloroformabspaltung zu einer Säure, die aber stickstofffrei war. Anscheinend wirkt bei dieser Oxydation die Nitrogruppe störend auf die Reaktion.

Beide isomeren Chinolinderivate können in gewissem Sinne als Phenoläther aufgefasst werden, wenn man sich den Chinolinrest und den Phenylrest an Sauerstoff gebunden denkt:





R. Stoermer und Kahlert[1] war es im Anschluss an ihre Aufspaltung des Cumarons gelungen, auch Phenoläther mit alkoholischem Kali zu entalkylieren.

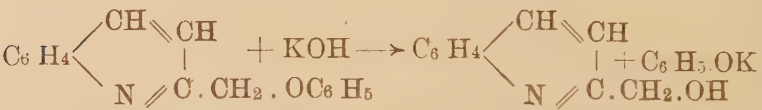
Bouveault[2] giebt an, dass alkoholisches Kali auf Anisol und Phenetol ohne Einwirkung sei, dass dagegen die Äther mehrwertiger Phenole, wie Veratrol,

1) Ber. 34, 1812 (1901).
2) Bull. Soc. Chem. [3] 19, 75—77 (1898).

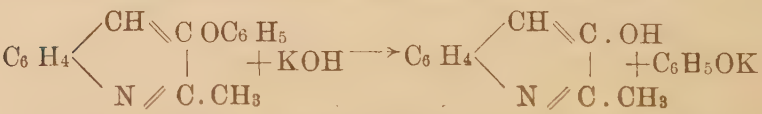
partiell durch dieses Mittel verseift würden. Dagegen haben R. Stoermer und Kahlert nachgewiesen, dass es nur einer genügend langen Einwirkung und hoher Temperatur bedarf, um die Phenoläther zu entalkylieren. Sowohl Anisol wie Phenetol wurden bei 15 stündigem Erhitzen mit der doppelten Menge Kali und der vierfachen Menge Alkohol auf 180—200° in Phenol übergeführt.

Es lag nun nahe, bei meinen Chinolinderivaten Spaltungen mit alkoholischem Kali zu versuchen.

In einem Falle musste sich die Phenolabspaltung unter Bildung eines Alkohols in folgender Weise vollziehen:



Das isomere Chinolinderivat dagegen musste ein β-Oxychinaldin neben Phenol beim Aufspalten geben:

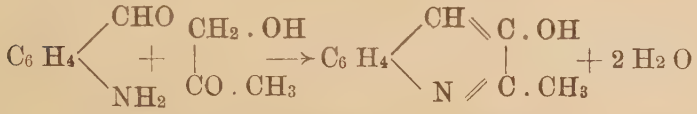


Beide Spaltungsprodukte sind leicht zu charakterisieren und würden sofort Aufschluss über die Konstitution geben.

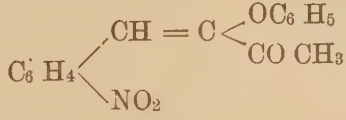
Es gelang mir in der Tat, das Chinolinderivat mit alkoholischem Kali im Autoklaven bei hoher Temperatur aufzuspalten. Ich erhielt neben Phenol quantitativ das β-Oxychinaldin. Derselbe Körper ist fast gleichzeitig von Königs und Stockhausen[1] dargestellt worden.

1) Ber. 35, III. 2554 (1902).

Sie erhielten denselben durch Einwirkung von ganz verdünnter Natronlauge auf ein Gemisch von o-Amidobenzaldehyd und Chloraceton. Durch die Einwirkung des Alkali wurde das äusserst leicht austauschbare Chloratom des Chloracetons durch Hydroxyl ersetzt, und das gebildete Oxyaceton reagierte mit dem o-Amidobenzaldehyd wie folgt:



Das von mir dargestellte β-Oxychinaldin ist mit dem von Königs und Stockhausen völlig identisch. Es ist somit einwandsfrei bewiesen, dass sowohl das aus o-Amidobenzaldehyd wie auch das aus o-Nitrobenzaldehyd und Phenacetol dargestellte Chinolinderivat als ein β-Phenoxychinaldin zu bezeichnen ist, und dass dem nitrierten Zwischenprodukt die Formel



zukommt, also ein o-Nitrobenzalphenacetol darstellt. Es ist ferner festgestellt, dass die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im Phenacetol bei der Kondensation von o-Amidobenzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd grösser ist, als die der Methylgruppe, welche gleichfalls dem Carbonyl benachbart ist.

Es ergiebt sich ferner, dass die beobachtete Indigobildung auf eine Nebenreaktion zurückzuführen ist, da das reine Nitrobenzalkondensationsprodukt, dessen Konstitution festgelegt ist, keinen Indigo mehr bildet. Und zugleich ist auch hierbei bekannt geworden, dass

die unterchlorige Säure nicht immer als sicheres Reagenz auf CH_3 CO-Verbindungen anzusehen ist.

Im Anschluss an obige Kondensation habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. R. Stoermer das Benzylaceton nach dieser Richtung hin untersucht. Es wurde festgestellt, dass dieses unsymmetrische Keton genau in derselben Weise reagiert wie Methyläthylketon, Phenylaceton und Methylpropylketon. In alkalischer Lösung bildete sich:

$$C_6 H_5 CH_2 . CH_2 . CO . CH = CH . C_6 H_5$$

während mit Salzsäuregas:

$$\begin{array}{c} C_6 H_5 CH_2 . C . CO . CH_3 \\ \| \\ C_6 H_5 . CH \end{array}$$

entstand.

Auch durch diese Beobachtungen scheint sich die von R. Stoermer[1] ausgesprochene Annahme über derartige Kondensationsbedingungen gänzlich zu bestätigen. Es ist daher nicht berechtigt, auf die Konstitution der zugehörigen Benzalverbindung schliessen zu wollen nur aus der Tatsache der Substitution in einem Methyl. Vielmehr kommt es auf die Art des substituierenden Radikals an. Die zu den oben erwähnten Ketonen gehörigen Säuren nebst den Dissoziationskonstanten dieser Säuren sind in folgender Tabelle geordnet.

---

1) Ber. 35, 3550 (1902).

Keton.	Säure.	Dissoziationskonstante.
$CH_3.CH_2.CO.CH_3$	$CH_3.CH_2.COOH$	0,00134
$CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_3$	$CH_3.CH_2.CH_2.COOH$	0,00149
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$	0,00227
$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$	$C_6H_5.CH_2.COOH$	0,00556
$C_6H_5.O.CH_2.CO.CH_3$	$C_6H_5.O.CH_2.COOH$	0,075
$COOH.CH_2.CO.CH_3$	$COOH.CH_2.COOH$	0,158.

Hinsichtlich ihrer Dissoziationskonstanten ist aus der Tabelle zu entnehmen, dass Buttersäure etwas stärker ist als Propionsäure, Hydrozimmtsäure fast doppelt so stark ist als Propionsäure, Phenylessigsäure etwa viermal so stark als Propionsäure, Phenoxyessigsäure fast 14mal so stark als Phenylessigsäure und dass endlich Malonsäure genau doppelt so stark ist als Phenoxyessigsäure.

In der von Hantsch[1] und dann von Abegg[2] aufgestellten Spannungsreihe ordnen sich die uns interessierenden Radikale in folgender Reihenfolge:

CH_3; $C_6H_5.CH_2$; C_6H_5; C_6H_5O; COOH.

Es scheinen daher die Radikale Carboxyl und Phenoxyl nicht allein einen stärker labilisierenden Einfluss gegenüber Methyl und Phenyl, sondern auch gegen das Radikal Benzyl zu besitzen, was auch mit der Eingliederung der Hydrozimmtsäure in obige Tabelle hinsichtlich ihrer Dissoziationskonstante gut übereinstimmt. Man kann daher wohl annehmen, dass, wenn der Stärkegrad einer Säure einen gewissen Betrag überschreitet, die in dem aus der Säure entstandenen Methylketon

1) Ber. 25, 2164 (1892).
2) Ber. 32, 291 (1899).

befindliche Methylengruppe unter allen Umständen so reaktionsfähig wird, dass nur sie mit den aromatischen Aldehyden reagiert. Er scheint allerdings, als ob nitrierte Benzaldehyde eine Ausnahmestellung einnehmen. Während beim Phenacetol mit o-Amidobenzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd die Methylengruppe des Ketons in Reaktion tritt und nur nach einer Nebenreaktion die Methylgruppe angegriffen wird, verläuft sehr wahrscheinlich bei m-Nitrobenzalmethyläthylketon die Reaktion in umgekehrter Weise, indem hier die Methylgruppe reagiert.

Es gelang, das m-Nitrobenzalmethyläthylketon, welches Miller und Rhode[1] als öliges Produkt bezeichnen, rein weiss krystallinisch zu erhalten.

Beide isomeren Benzalbenzylacetone lieferten bei weiterer Einwirkung eines Mol. Benzaldehyd die gleiche Dibenzalbenzylverbindung, wie dieses auch theoretisch nur möglich ist. Einmal wurde die Dibenzalbenzylverbindung durch Einwirkung von verdünnt wässerigem Alkali auf das mit Salzsäuregas kondensierte Benzalbenzylaceton dargestellt, während die Einwirkung von Salzsäuregas auf ebenfalls molekulare Mengen von Benzaldehyd und Benzalbenzylaceton, welch letzeres mit verdünnter Natronlange erhalten war, dasselbe Produkt lieferte.

Schon bei der Darstellung des Benzalbenzylacetons mittels Salzsäuregas und später bei der Dibenzalverbindung hatte sich nach kurzer Zeit die ätherische Lösung tief dunkelrot gefärbt. Man kann annehmen, dass sich diese Rotfärbung bei der Kondensation in

1) Ber. 23, 1885 (1890).

dem Augenblick bildet, wenn die Substanzen zur Kondensation zusammentreten, also im Entstehungsmoment, indem sich dann die Salzsäure anlagert. Es gelang, auch diese Salzsäureadditionsprodukte zu erhalten.

Die Erscheinung der Halochromie haben zuerst Claisen und Matthews bei der Darstellung des Benzalacetessigesters wahrgenommen, und sie fassten das Salzsäureadditionsprodukt als ein Hydrin auf. Später stellte Knövenagel[1] die Konstitution in folgender Weise fest, dass sich die Salzsäure an die doppelte Bindung des Benzalacetessigesters anlagert, ebenso auch in dem von ihm dargestellten Benzalacetylaceton. Durch Übergiessen von Dibenzalaceton mit rauchender Salzsäure stellten Claisen und Ponder[2] ein dunkelzinnoberrotes sehr unbeständiges Salzsäureadditionsprodukt dar, dass schon durch kaltes Wasser zersetzt und entfärbt wurde. Dasselbe rote Additionsprodukt erhielten auch Baeyer und Villiger. Dieselben führten es mit als Beweis für die Oxoniumtheorie an, indem sich die Salzsäure an den als 4wertig aufzufassenden Sauerstoff der Ketogruppe, der basische Eigenschaften besitzen soll, anlagert:

$$C_6H_5 . CH = CH . \overset{H\,Cl}{\underset{\vee}{CO}} . CH = CH . C_6H_5$$

In einer Arbeit über Addition von Säuren an α, β-ungesättigte Ketone haben Vorländer und Mumme[3] den Gegenbeweis anzutreten versucht. Sie führen an, dass, falls sich der Chlorwasserstoff an den Carbonyl-

1) Ann. 218,64 (1883).
2) Ann. 223,142 (1884).
3) Ber. 36, 1470 (1903).

sauerstoff des ungesättigten Ketons anlagert, zu erwarten ist, dass das Keton nur ein Mol. Salzsäure addiert, wie solches Baeyer und Villiger annehmen. Dann können auch die doppelten Bindungen reagieren unter Bildung von Trihydrochloriden. Wenn aber der Chlorwasserstoff sich an die doppelten Bindungen anlagert, so muss das Keton 2 Mol. Chlorwasserstoff aufnehmen und unter den gleichen Reaktionsbedingungen keinesfalls mehr als 2 Moleküle, denn Carbonyl ist, der Theorie gemäss, wenig aktiv. Es handelt sich darum, das Maximalaufnahmevermögen der Ketone für Halogenwasserstoff zu ermitteln.

Vorländer und Mumme fanden, dass das rote Additionsprodukt 2 Mol. Salzsäure aufgenommen hatte und als ein Dibenzalacetondihydrochlorid zu bezeichnen ist von der Formel:

$C_6H_5 . CH Cl . CH_2 . CO . CH_2 . CH Cl . C_6H_5$.

In allerletzter Zeit treten Thiele und Straus[1] dieser Anschauung über die Konstitution des Dibenzalacetondihydrochlorids entgegen. Diese Verbindung ist aufzufassen als ein Dichlordibenzylaceton. Das hiesse also, ein farbloses Keton, das Dibenzylaceton, könne durch Einführung von 2 Atomen Chlor an Stelle von Wasserstoff rot gefärbt werden. Dagegen rufen 4 Bromatome oder 2 Brom- und 1 Chloratom keine Färbung hervor; denn das Dibenzalacetontetrabromid und das Dibromid des Dibenzalacetonhydrochlorids, beides substituierte Dibenzylacetone, sind vollkommen farblos. Es ist indessen nie beobachtet, dass zwei substituierende Chloratome vorhandene oder latente Färbung stärker

1) Ber. 36, 2377 (1903).

beeinflussen, als 2 oder gar 4 Bromatome an gleicher Stelle.

Für das von Thiele und Straus dargestellte farblose Monohydrochlorid kommt nach Farbe und Eigenschaft nur die Formel

$$C_6H_5 . CH\,Cl . CH_2 . CO . CH = CH . C_6H_5$$

in Betracht.

Das rote Dihydrochlorid kann keinesfalls die Salzsäuremoleküle ebenso gebunden enthalten, sonst müsste es durch Wasser oder an der Luft zunächst in das Monohydrochlorid übergehen, denn dieses ist unter den Zersetzungsbedingungen des Dihydrochlorids beständig. Es entsteht aber sofort Dibenzalaceton.

Die von mir dargestellten Salzsäureadditionsprodukte sind farblos. Das Benzalbenzylaceton addiert ein Mol. Salzsäure, die Anlagerung scheint an die doppelte Bindung stattzufinden in der Weise wie beim Dibenzalacetonmonohydrochlorid von Thiele und Straus. Das Dibenzalbenzylaceton bildet ebenfalls eine Monohydrochloridverbindung; ein Dihydrochlorid wurde nicht erhalten; das Monohydrochlorid des Dibenzalbenzylacetons wird dem von Thiele und Straus dargestellten Monohydrochlorid des Dibenzalacetons analog konstruiert sein:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 . CH . CO . CH = CH . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad C_6H_5 . CH\,Cl \end{array}$$

Beide Hydrochloride spalten beim Erhitzen das 1 Mol. Salzsäure ab.

Die genauen Bedingungen, unter welchen die neu gefundenen und untersuchten Substanzen dargestellt wurden, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten mögen jetzt im Folgenden angegeben werden.

Experimenteller Teil.

Phenacetol. (Phenoxylaceton.)

$C_6H_5O.CH_2.CO.CH_3$

Das Keton wurde dargestellt nach Angaben von R. Stoermer und R. Wehln durch Einwirkung von Monochloraceton auf trockenes Phenolnatrium. Es ist jedoch nicht nötig, einen Überschuss von $^1/_2$ Mol. Chloraceton bei der Reaktion zu verwenden. Die beste Ausbeute hängt von möglichst schneller Kondensation beider Komponenten ab. Die in einem ganz trocknen Rundkolben befindlichen molekularen Mengen von Chloraceton und Phenolnatrium und einem Überschuss von Phenol als Verdünnungsmittel wurden sofort auf ein siedendes Wasserbad gebracht und solange erhitzt, bis sich an den Wandungen Kochsalz abscheidet. Das Reaktionsgemisch wurde vor der Destillation mit Wasserdämpfen nicht alkalisch gemacht und das gleichzeitig übergehende Phenol erst in der Vorlage durch Natronlauge gebunden. Das Phenacetol setzte sich als dickes Öl zu Boden und wurde von der alkalischen Lösung im Scheidetrichter getrennt.

Man erhält auf diese Weise aus 50 g trockenem

Phenolnatrium und 60 g Chloraceton bis zu 25 g reines Phenacetol. Die Ausbeute beträgt mithin 35% der Theorie.

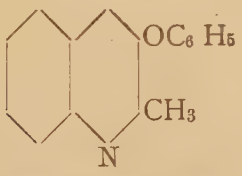
o-Amidobenzaldehyd.

$C_6H_4 . NH_2 . CHO$

Der zur Reduktion verwandte o-Nitrobenzaldehyd wurde mir in liebenswürdiger Weise von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt.

Die Reduktion wurde genau nach Angaben von Friedländer und Göhring[1] mit Ferrosulfat und Ammoniak ausgeführt. Es wurden je 3 g Nitroverbindung zur Zeit reduziert. Die Ausbeute an reiner Amidoverbindung betrug 84% der Theorie. Als ein weiteres neutrales Reduktionsmittel wurde Aluminiumamalgam[2] angewandt und ebenfalls auf diese Weise der o-Amidobenzaldehyd dargestellt. Da die Reaktion eine sehr heftige und auch die Ausbeute nicht befriedigend war, wurde die erstere Methode vorgezogen.

β-Phenoxychinaldin.



3,5 g o-Amidobenzaldehyd und 4 g Phenacetol wurden in kleinen Erlenmeyer-Kölbchen mit wenig verdünnter 10%iger Natronlauge längere Zeit auf dem

1) Ber. 17. I. 456—457 (1884).
2) Ber. 28. II. 1323 (1895).

Wasserbade gelinde erwärmt und das Reaktionsgemisch dann circa 12 Stunden stehen gelassen. Das anfangs hellbraune ölige Produkt wird dann fest, bisweilen scheiden sich weisse Krystalle aus. Die Krystalle wurden auf Thon gepresst, um wenig anhaftendes Öl zu entfernen, und dann mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Aus heissem Alkohol krystallisiert der Körper in rein weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 76°. Der Körper ist mit Wasserdämpfen flüchtig und zeigt alle Eigenschaften eines Chinolins. Das β-Phenoxychinaldin bildet ein gut krystallisiertes Platin- und Goldsalz, das salzsaure Salz ist sehr unbeständig und spaltet schon beim Liegen an der Luft die Salzsäure ab.

Analyse.

0,1245 g Substanz gaben 0,3720 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.

Berechnet:	81,70 % C	5,53 % H
Gefunden:	81,49 % C	5,80 % H

0,1348 g Substanz gaben 7 ccm Stickstoff bei 16° C und 770 mm Druck.

Berechnet:	5,95 % N
Gefunden:	6,13 % N.

Platinsalz des β-Phenoxychinaldins.

$(C_{16}H_{13}ON \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$.

Die alkoholische Lösung der Base wurde mit Platinchlorid und etwas Salzsäure versetzt wobei das Platinsalz in schönen gelbroten Nadeln vom Schmelzpunkt 202—203° auskrystallisierte. Das Platindoppelsalz schmilzt unter Zersetzung.

Platinbestimmung:

0,2960 g Substanz gaben 0,0655 g Pt.

Berechnet: Pt = 22,14 %

Gefunden: Pt = 22,13 %. —.

Goldsalz des β-Phenoxychinaldins.

$(C_{16}H_{13}ON.HCl)AuCl_3 . H_2O$.

Die alkoholische Lösung vom β-Phenoxychinaldin wurde in der Wärme mit Goldchloridlösung und etwas Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisiert das Goldsalz in prächtig strohgelben Nadeln. Schmelzpunkt 127 °.

Das Goldsalz enthält ein Molekül Krystallwasser.

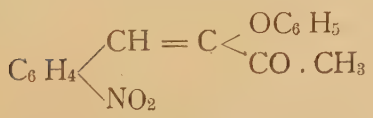
Analyse.

0,0648 g des Salzes verloren bei der Trockenbestimmung 0,0018 g Wasser.

Berechnet: 3,03 % H_2O 33,22 % Au

Gefunden: 2,77 % H_2O 33,01 % Au.

o-Nitrobenzalphenacetol.



1 g Nitrobenzaldehyd wurde in einem Rundkolben in 250 ccm kaltem Wasser suspendiert und 1 g Phenacetol eingetragen. Der Nitrobenzaldehyd löst sich zu einem gelben Öl im Phenacetol auf; das Gemisch wurde unter kräftigem Schütteln mit einigen Tropfen 10 %iger Natronlauge (bis zur schwach alkalischen Reaktion)

langsam versetzt und wieder längere Zeit kräftig geschüttelt. Nach circa 5stündigem Stehen war das Öl krystallinisch erstarrt; Spuren von anhaftendem Öl wurden durch Abpressen der Krystalle auf Thon entfernt. Durch Zusatz von zuviel Natronlauge entsteht aber Indigo, was nach dem in der Einleitung Dargelegten wohl auf eine Nebenreaktion, eine Kondensation am Methyl, zurückzuführen ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem verdünnten Alkohol wurde die Nitrobenzalverbindung in schwach gelb gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 105° erhalten. Das o-Nitrobenzalphenacetol ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser ist es unlöslich.

Analyse.

0,2455 g Substanz gaben 10 ccm Stickstoff bei 18° C. und 770 mm Druck.

Berechnet: N = 4,93 %

Gefunden: N = 4,77 %.

Oxydation des Nitrobenzalphenacetols.

Zum Nachweis, ob der Nitrobenzalrest in die Methyl- oder Methylengruppe des Phenacetols eingetreten war, wurde die Methode der Oxydation mit unterchloriger Säure versucht. Im Falle, dass die Methylengruppe in Reaktion getreten war, musste sich bei der Oxydation eine Carbonsäure unter Chloroformabspaltung bilden: im vorliegenden Fall die α-Phenoxynitrozimmtsäure:

$$C_6H_4\begin{cases} CH=C\begin{cases} OC_6H_5 \\ CO\,.\,CH_3 \end{cases} \\ NO_2 \end{cases} + 3\,ClOH = CHCl_3 +$$

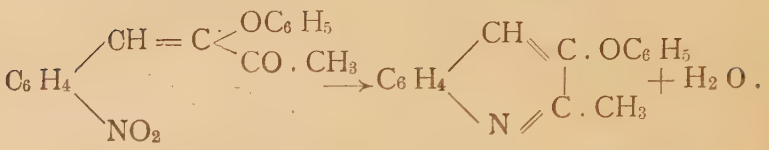
$$C_6H_4NO_2\,.\,CH=C\,.\,(OC_6H_5)\,.\,COOH.$$

Die bisher aus Chlorkalk dargestellten Lösungen von unterchlorigsaurem Natron zeichnen sich durch grosse Unbeständigkeit aus. Der Gehalt an unterchloriger Säure muss vor jedesmaligem Gebrauch titrimetrisch festgestellt werden. C. Graebe[1] gibt eine Methode an zur Darstellung haltbarer Lösungen von Natriumhypochlorid und Natriumhypobromid.

Aus berechneten Mengen von Kaliumpermanganat und konzentrierter Salzsäure wird eine bestimmte Menge Chlor in Freiheit gesetzt, welches in einer kalten Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Kalihydrat aufgefangen wird. Dieser geringe Überschuss von Alkali bedingt längere Haltbarkeit der Lösung. 2 g Nitrobenzalphenacetol wurden mit der für $3^1/_2$ Mol. berechneten Menge unterchlorigsaurem Natron unter kräftigem Schütteln zum Sieden erhitzt, bis alle Substanz in Lösung gegangen und der Geruch nach Chloroform ganz verschwunden war. Die wässerige Lösung wurde nach dem Erkalten vorsichtig angesäuert. Es fiel eine organische Säure fast rein weiss aus. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde dieselbe vom Schmelzpunkt 92° rein erhalten. Reaktionen wie auch Analysen gaben noch keinen Aufschluss über die Konstitution der gebildeten stickstofffreien Säure, die jedesmal nur in geringer Menge entstand. —

1) Ber. 35. III. 2754 (1902).

Reduktion des o-Nitrobenzaphenacetols.



3 g Nitrobenzalphenacetol wurden in einem Rundkolben mit der berechneten Menge Ferrosulfat und Ammoniak auf dem Wasserbade reduziert. Das Reaktionsgemisch wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Ein weisser krystallinischer Körper schied sich teilweise schon im Kühler ab. Die Hauptmenge fiel beim Erkalten des wässerigen Destillats aus. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisierte der Körper in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 76 °. Der Körper war ein Chinolin und mit dem aus o-Amidobenzaldehyd und Phenacetol dargestellten β-Phenoxychinaldin völlig identisch.

Die Identität wurde ferner noch durch das gleiche Platindoppelsalz bewiesen.

Platinsalz des β-Phenoxychinaldins.

$(C_{16}\ H_{13}\ ON.\ H\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4$.

Das Chinolin wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Platinchlorid und etwas Salzsäure versetzt. Das Doppelsalz krystallisierte in schön gelbroten Nadeln aus. Smp. 203 °. —

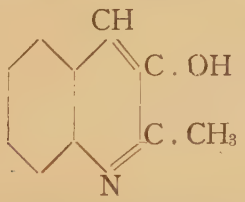
Versuch zur Aufspaltung des β-Phenoxychinaldins mit konz. Salzsäure.

Da die Bildung der gleichen Chinolinderivate

sowohl direkt durch Kondensation von o-Amidobenzaldehyd und Phenacetol, wie auch zweitens durch Reduktion des Nitrobenzalphenacetols noch kein direkter Beweis für die Konstitution des Chinolinderivates ist, wurde versucht, mit konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr Spaltungsprodukte zu erhalten. Das Chinolinderivat wurde mit Salzsäure im Rohr in mehreren Versuchen auf 160—200 ° erhitzt, doch liess sich die Phenoxygruppe auf diese Weise nicht abspalten: ich erhielt stets das Ausgangsmaterial zurück.

Auch Versuche, eine eventuell vorhandene Seitenkette mit Permanganat zu oxydieren, verliefen resultatlos. —

Aufspaltung mit alkoholischem Kali und Konstitutionsbestimmung des β-Phenoxychinaldins.



3 g Phenoxychinaldin wurden mit 6 g Ätzkali und 12 g Alkohol im Autoklaven im Ölbad circa 30 Stunden auf 220 ° erhitzt. Nach gänzlichem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, die wässerige alkalische Lösung mehrfach gut ausgeäthert und in die ansgeätherte Lösung Kohlensäure eingeleitet. Nach mehrstündigem Einleiten fiel ein fein krystallinischer, weisser Körper aus. Nach dem Abfiltrieren des krystallinischen Niederschlags wurde die Lösung aus-

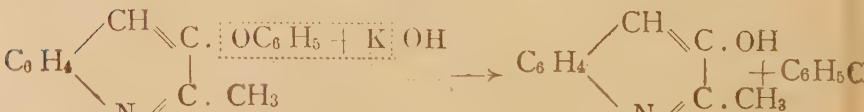
geäthert und das Phenol, welches sich als Nebenprodukt gebildet hatte, als Benzoesäurephenylester charakterisiert, Durch Umkrystallisieren aus heissem verdünnten Aceton wurde die feste Substanz in glänzenden, stark lichtbrechenden Krystallen vom Schmelzpunkt 260 ° unter Zersetzung beim Schmelzen erhalten und erwies sich mit dem von K ö n i g s und S t o c k h a u s e n [1] dargestellten β-Oxychinaldin völlig identisch, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht. Als Base ist das β-Oxychinaldin in Säuren löslich. Diese Lösungen zeichnen sich durch prachtvolle blaue Fluoreszenz aus; der Phenolcharakter zeigt sich in der Löslichkeit der Base in Natronlauge oder Barytwasser und der Fällbarkeit durch Kohlensäure. Auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid nimmt die verdünnt alkoholische Lösung der Base eine intensiv dunkelrote Färbung an, welche auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. Die Ausbeute an β-Oxychinaldin war quantitativ.

Analyse.

0,1802 g Substanz gaben 0,4960 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.

Berechnet: 75,47 % C 5,66 % H
Gefunden: 75,07 % C 5,43 % H.

Dadurch, dass ich das β-Oxychinaldin als Spaltungsprodukt erhielt, ergibt sich, dass obige Reaktion in folgendem Sinne verlaufen sein kann:



1) Ber. 35. III. 2554. (1902).

Es ist somit einwandfrei bewiesen, dass das Kondensationsprodukt aus o-Amidobenzaldehyd und Phenacetol und das Reduktionsprodukt aus dem o-Nitrobenzalphenacetol als ein β-Phenoxychinaldin zu bezeichnen ist. —

Furfuralphenacetol.

$$C_4H_3O.CH=C\begin{matrix}OC_6H_5\\ \diagdown\\ \diagup\\ CO.CH_3\end{matrix}$$

In einer Stöpselflasche von 2 Liter Inhalt wurden 5 g Furfurol, 7,3 g Phenacetol und 1 l Wasser kräftig durchgeschüttelt und 10 g einer 10 %igen Natronlauge hinzugefügt. Auf der Schüttelmaschine 24 Stunden geschüttelt, erstarrt das anfangs gelbe Öl zu einer rotbraunen festen Masse. Dieselbe wurde auf Thon von geringen Mengen anhaftenden Öls befreit. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich intensiv gelb gefärbte Krystallblättchen vom Smp. 51 °. Der Körper ist in Äther, Alkohol, Chloroform leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1750 g Substanz gaben 0,4730 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.

Berechnet: 73,67 % C 5,26 % H
Gefunden: 73,71 % C 5,47 % H.

Oxydation und Konstitutionsbestimmung des Furfuralphenacetols.

α-Phenoxyfurfuracrylsäure.

$$C_4 H_3 O . CH = C . (OC_6 H_5) . COO H$$

Wie beim o-Nitrobenzalphenacetol, so wurde auch versucht, das Furfuralphenacetol durch Behandeln mi unterchloriger Säure in die entsprechende ungesättigte Säure überzuführen. Es wurde ganz analog verfahren: 2 g Furfuralphenacetol wurden mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron (Graebe) bis zum Sieden erhitzt. Nachdem das Keton geschmolzen war, wurde das Gefäss abwechselnd geschlossen und kräftig geschüttelt. Beim Öffnen des Gefässes war ein deutlicher Geruch nach Chloroform wahrzunehmen. Schon nach wenigen Minuten war der Geruch verschwunden und alle Substanz in Lösung gegangen. Durch Ansäuern mit schwefliger Säure erhielt ich in fast quantitativer Ausbeute eine Säure, die, wie der Schmelzpunkt und die Analyse ergaben, indentisch war mit der α-Phenoxyfurfuracrylsäure, die zuerst R. Stoermer und Bachner[1] durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf Phenoxyfurfuracroleïn dargestellt hatten.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$C_{13} H_{10} O_4.$$

Analyse.

0,1345 g Substanz gaben 0,3330 g CO_2 und 0,0541 g $H_2 O$.

1) Inaugural-Dissertation Rostock 1903.

Berechnet: 67,82 % C 4,35 % H
Gefunden: 67,52 % C 4,50 % H.

Die Entstehung der Säure wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_4H_3O.CH=C.(OC_6H_5).COCH_3 + 3\,NaOCl = C_4H_3O.CH=C.(OC_6H_5).COONa + CHCl_3 + 2\,NaOH.$$

Hiermit war also bewiesen, dass der Furfurolrest ebenfalls in die Methylengruppe des Phenacetols eingetreten war.

Difurfuralphenacetol.

$$CO\begin{matrix}\diagup C.(OC_6H_5)=CH.C_4H_3O\\ \diagdown CH=CH.C_4H_3O\end{matrix}$$

Dieser Körper lässt sich leicht darstellen, wenn man einen Überschuss von Furfurol auf Phenacetol einwirken lässt. Viel besser gestaltet sich die Ausbeute, wenn man zuerst die Monofurfuralverbindung darstellt und auf diese ein weiteres Molekül Furfurol einwirken lässt.

2 g Furfuralphenacetol wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einem geringen Überschuss von Furfurol in Alkohol versetzt. Zu dem Gemisch wurden nur wenige Tropfen einer 10%igen Natronlauge hinzugefügt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisierte die Difurfuralverbindung allmählich aus. Dieselbe wurde zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbgefärbte feine Krystallnädelchen. Smp. 107 °.

Analyse.

0,0988 g Substanz gaben 0,2702 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.

Berechnet: 74,51 % C 4,57 % H
Gefunden: 74,58 % C 4,63 % H.

Benzylaceton.

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$

100 g Benzylidenaceton wurden nach Angaben von Harries und Eschenbach[1] in 300 ccm Alkohol gelöst, mit 50%iger Essigsäure schwach angesäuert und 1500 g 2½iges Natriumamalgam allmählich unter stetem Schütteln eingetragen. Durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure wird die Flüssigkeit stets neutral gehalten. Die Temperatur darf bei der Reduktion nicht 10—15° C. übersteigen. Nach beendeter Reduktion wurde mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt und mehrfach ausgeäthert. Den Rückstand der getrockneten ätherischen Lösung bildete ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches bei gewöhnlichem Druck bei 235°—236° konstant fast farblos überging. Der Fraktionsrückstand erstarrte sehr bald zu einer gelben Krystallmasse. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde die Substanz rein weiss vom Smp. 161° erhalten.

Es handelt sich hier um das 4.5Diphenylokta-2.7-dion

$$C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH_3$$
$$|$$
$$C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . CH_3,$$

welches Harries und Eschenbach[2] zuerst dar-

1) Ber. 29. 383 (1896).
2) Ber. 29. 280 (1896).

gestellt haben und das ebenfalls bei der Reduktion des Benzylidenacetons entsteht, indem 2 Molekühle des Ketons an der doppelten Bindung zusammentreten.

Die im Folgenden durch Kondensation des Benzylacetons mit Benzaldehyd erhaltenen beiden Benzalverbindungen sollen als α- und γ-Verbindungen unterschieden werden.[1]

α-Benzalbenzylaceton.

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH = CH . C_6H_5$.

In einem grossen Rundkolben mit circa 1—1½ l Wasser wurden 4 g Benzylaceton und 3,8 g frisch destillierter Benzaldehyd kräftig durchgeschüttelt und allmählich 20 g 10% ige Natronlauge hinzugefügt. Das Gemisch wurde andauernd kräftig geschüttelt. Nach mehrtägigem Stehen erstarrten die aus der Emulsion ausgefallenen Öltröpfchen krystallinisch. Die Reaktion verläuft indessen viel schneller, wenn man das Gemisch längere Zeit auf der Schüttelmaschine behandelt. Die Krystalle wurden abfiltriert, und der Körper krystallisierte aus siedendem Alkohol beim Abkühlen in hellgrünen, lichtbrechenden Blättchen und schmilzt bei 53°. Die Ausbeute an Benzalbenzylaceton ist quantitativ. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1917 g Substanz gaben 0,6059 g CO_2 und 0,1177 g H_2O.

Berechnet:	86,44% C	6,77% H
Gefunden:	86,20% C	6,82% H.

1) Vgl. Ber. 35. 966 (1902).

Es liessen sich bei der Kondensation, wie eingangs schon hervorgehoben, theoretisch zwei isomere Monobenzalbenzylacetone voraussehen.

Oxydationsversuch des α-Benzalbenzylacetons vom Smp. 53°.

Wie eingangs schon erörtert, konnten sich 2 isomere Benzalbenzylacetone bilden, indem entweder die Methyl- oder die Methylengruppe des Benzylacetons mit Benzaldehyd reagiert hatte. Zum Nachweis wurde versucht, durch Oxydation mit unterchlorigsaurem Natron die betreffende ungesättigte Säure zu erhalten. Die Oxydationsversuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie schon ausführlich beim Furfuralphenacetol beschrieben. Bei kürzerem Einwirken des unterchlorigsauren Natrons wurde das Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen, während bei längerer Einwirkung die Oxydation direkt bis zur Benzoesäure geht, die durch ihren Schmelzpunkt etc. erkannt wurde.

Es schien nach diesen Versuchen schon zweifelhaft, dass hier in alkalischer Lösung die Methylengruppe des Benzylacetons mit Benzaldehyd reagiert hatte. Ein endgültiger Beweis, dass die Methylgruppe in Reaktion getreten war, wird im Folgenden erbracht.

Darstellung des γ-Benzalbenzylacetons durch Kondensation mittels Salzsäuregas.

4 g Benzylaceton und 3,8 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden in 10 ccm wasserfreiem Äther gelöst. Diese ätherische Lösung befand sich in einem Gefäss

mit doppelt durchbohrtem Korken und vorgelegtem Chlorcalciumrohr. Es wurde in die gekühlte ätherische Lösung circa 2 Stunden gutgetrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung färbte sich anfangs hellrot, zuletzt tief dunkelrot. Das Reaktionsprodukt wurde, gut verschlossen, 1—2 Tage stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine braune Masse, welche nach und nach erstarrte. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisierte der Körper in schönen schwach gelb gefärbten Blättchen, welche bei 100° schmolzen. — Der Körper war chlorhaltig. Es hatte sich ein Salzsäureadditionsprodukt des Benzalbenzylacetons gebildet, bei welchem sich die Salzsäure an die doppelte Bindung des Ketons angelagert hatte, wie aus folgender Formel ersichtlich ist:

$$C_6H_5 . CH_2 . \underset{\displaystyle C_6H_5 CH . Cl}{\overset{\displaystyle CH}{|}} . CO\,CH_3$$

Die Ausbeute betrug 22% der berechneten Menge. Der Körper ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1809 g Substanz gaben 0,4958 g CO_2 und 0,1061 g H_2O.

Berechnet: 74,74% C 6,23% H
Gefunden: 74,57% C 6,51% H.

für $C_{17}H_{17}OCl$

Berechnet: 13,02% Cl.
Gefunden: 12,83% Cl.

Abspaltung der Salzsäure aus dem γ-Benzalbenzylaceton.

$$C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5CHCl).CO.CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2.C(C_6H_5.CH).CO.CH_3 + HCl$$

1 Mol. des salzsauren Benzalbenzylacetons wurde in wenig verdünntem Alkohol gelöst und die berechnete Menge Ätzkali, ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzugefügt und kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach eintägigem Stehen schied sich das Chlorkalium krystallinisch aus der alkoholischen Lösung aus. Nach dem Abfiltrieren wurde die alkoholische Lösung mit viel Wasser versetzt und dann ausgeäthert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb nach dem Abdestillieren des Äthers ein schwach gelb gefärbtes Öl, welches schon beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrte. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wurde das Benzalbenzylaceton rein weiss vom Smp. 67° C erhalten. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1196 g Substanz ergaben 0,3796 g CO_2 und 0,0759 g H_2O.

Berechnet:	86,44% C	6,77% H
Gefunden:	86,56% C	7,05% H.

Das durch Salzsäureabspaltung erhaltene γ-Benzalbenzylaceton vom Smp. 67° ist dem mit Alkali kondensierten Benzalbenzylaceton vom Smp. 53° isomer, ersteres versuchte ich mit unterchlorigsaurem Natron zu oxydieren.

Oxydation und Konstitutionsbestimmung des γ Benzalbenzylacetons.

α-Benzylzimmtsäure.

$C_6H_5.CH = C.(CH_2.C_6H_5)COOH$.

Ebenso wie das Furfuralphenacetol lässt sich auch das Benzalbenzylaceton vom Smp. 67° durch Behandeln mit unterchloriger Säure leicht in die entsprechende ungesättigte Säure überführen.

2 g γ-Benzalbenzylaceton wurden mit dem 10 fachen der berechneten Menge Natriumhypochlorid zum Sieden erhitzt. Nach öfterem kräftigen Schütteln, wobei der Kolben mit einem Korken verschlossen wurde, war nach etwa einstündigem Sieden alles geschmolzene Keton in Lösung gegangen und der Chloroformgeruch gänzlich verschwunden. Die als Natriumsalz in Lösung gegangene Benzylzimmtsäure wurde mit schwefliger Säure gefällt und in Natriumcarbonat wieder gelöst. Die ausgeätherte Lösung wurde angesäuert, es fiel die Benzylzimmtsäure fast rein weiss aus. Aus verdünntem Alkohol wurde dieselbe rein vom geforderten Smp. 157° erhalten. Die Säure ist löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,0745 g Substanz gaben 0,2201 g CO_2 und 0,039 g H_2O.

Berechnet:	80,67 % C	5,88 % H
Gefunden:	80,57 % C	5,81 % H

Der Körper erwies sich, wie die Analyse ergab, als identisch mit der von Oglialoro[1] zuerst dargestellten Benzylzimmtsäure.

1) G. 20. 163 (1890).

Die Entstehung der Benzylzimmtsäure aus Benzalbenzylaceton lässt sich aus der Formel

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH=CH.C_6H_5$$

nicht erklären.

Verläuft die Kondensation jedoch nach folgender Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.C.CO.CH_3 \\ \quad\quad\quad\

$$C_6H_5 . CH_2 . C . CO . CH_3$$
$$\|$$
$$C_6H_5 . CH.$$

Die Reaktion beim Benzalbenzylaceton verläuft also umgekehrt wie beim Benzalphenacetol.

Einige Versuche, direkt das Salzsäureadditionsprodukt vom Smp. 100° nach obigem Oxydationsverfahren zur Benzylzimmtsäure zu oxydieren, waren erfolglos; eine Anlagerung unter Aufhebung der doppelten Bindung scheint diese Reaktion zu verhindern.

Dibenzalbenzylaceton.

$$C_6H_5 . CH_2 . C . CO . CH = CH . C_6H_5$$
$$\|$$
$$C_6H_5 . CH.$$

Dieser Körper wurde dargestellt aus dem γ-Benzalbenzylaceton. 0,5 g Benzalverbindung wurden in wenig Alkohol gelöst und etwas mehr als die für 1 Mol. berechnete Menge frisch destillierter Benzaldehyd hinzugefügt. Zur alkoholischen Lösung wurden wenige Tropfen einer 10%igen Natronlauge hinzugegeben und kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach 24stündigem Stehen krystallisierte die Dibenzalverbindung aus. Dieselbe wurde ganz rein durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in feinen weissen seidenartigen Nädelchen vom Smp. 92° erhalten.

Analyse:

für $C_{24}H_{20}O$

0,1391 g Substanz gaben 0,4534 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.

Berechnet: 88,88 % C 6,17 % H.

Gefunden: 88,89 % C 6,57 % H.

Es war anzunehmen, dass beide isomeren Benzalbenzylacetone die gleiche Dibenzalverbindung liefern mussten.

Die ebengenannte Verbindung versuchte ich sodann darzustellen aus dem α-Benzalbenzylaceton durch weiteres Kondensieren eines Mol. Benzaldehyd mittels Salzsäuregas. Da das Benzalbenzylaceton ein Salzsäureadditionsprodukt lieferte, war anzunehmen, dass auch Salzsäure an das Dibenzalbenzylaceton sich anlagern würde.

Dibenzalbenzylacetonhydrochlorid.

$$C_6H_5 . CH_2 . \underset{\displaystyle C_6H_5 . \underset{\displaystyle CH\,Cl}{\underset{|}{CH}}}{CH} - CO . CH = CH . C_6H_5$$ [1]

0,5 g Dibenzalbenzylaceton wurden in 20 ccm wasserfreiem Äther gelöst und in diese Lösung gut getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Die anfangs wasserhelle Lösung färbte sich nach und nach gelb; das Einleiten wurde nach 1 Stunde unterbrochen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein stark verharzter Körper zurück Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gelang es endlich, daraus eine Verbindung vom Smp. 122—123 ° rein zu erhalten. Der Körper war chlorhaltig, wurde aber nur in mangelhafter Ausbeute erhalten.

Dibenzalbenzylacetonhydrochlorid.

In ein Gemisch von 1 g α-Benzalbenzylaceton, 0,5 g frisch destilliertem Benzaldehyd und 20 ccm wasserfreiem

1) Dass die Anlagerung von HCl gerade hier erfolgt und nicht an die andere Doppelbindung, ist willkürlich angenommen.

Äther wurde 1 Stunde lang ein gut getrockneter Strom von Salzsäuregas eingeleitet und gleichzeitig gekühlt. Genau wie bei der Darstellung des Monobenzalbenzylacetonhydrochlorids färbte sich die ätherische Lösung zuletzt tief dunkelrot. Der Ätherrückstand stellte eine braune, halb erstarrte Masse dar, welche noch viel überschüssige Salzsäure enthielt. Um dieselbe zu entfernen, wurde das Reaktionsprodukt erst mit ganz verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Die hellbraun gewordene Masse erstarrte schon nach eintägigem Stehen. Aus siedendem Petroläther schied sich der Körper krystallinisch aus und wurde rein in weissen federförmigen Krystallen vom Smp. 123—124° erhalten. Der Körper ist chlorhaltig und mit dem durch Salzsäureanlagerung an das Dibenzalbenzylaceton dargestellten jedenfalls identisch.

Analyse:
für $C_{24}H_{21}OCl$.

Berechnet: 9,85 % Cl
Gefunden: 10,26 % Cl.

0,1003 gr Subst. gaben 0,0417 gr Ag Cl.

Beiden Salzsäureadditionsprodukten kommt daher folgende Konstitution zu:

$$C_6H_5 . CH_2 . CH(Cl) . CO . CH = CH . C_6H_5$$
$$C_6H_5 . HC$$

Die tief dunkelrote Farbe der Lösung spricht vielleicht dafür, dass sich intermediär ein Dihydrochlorid bildet, welches aber durch Wasser zersetzt wird.

Abspaltung der Salzsäure aus dem Dibenzalbenzyl acetonhydrochlorid.

$$C_6H_5 . CH_2 . \underset{\displaystyle C_6H_5 . CH\,Cl}{\overset{|}{CH}}\,CO . CH = CH . C_6H_5 \longrightarrow$$

$$C_6H_5 . CH_2 . \underset{\displaystyle C_6H_5 . CH.}{\overset{\|}{C}} . CO . CH = CH . C_6H_5$$

Das Hydrochlorid, 0,5 g, wurde in wenig Alkohol gelöst und die berechnete Menge einer Lösung von alkoholischem Kali hinzugefügt. Auch hier verläuft die Abspaltung genau so wie beim Monobenzalbenzylacetonhydrochlorid. Das erhaltene Dibenzalbenzylaceton wurde umkrystallisiert und schmolz bei 91—92 °. Dieser Körper war mit dem aus γ-Benzalbenzylaceton mit Alkali zum Dibenzalbenzylaceton weiter kondensierten völlig identisch, nur die Ausbeuten sind unbefriedigend.

Sowohl bei der Mono- wie auch bei der Dibenzalverbindung hatte Alkali die Kondensation des Benzalrestes am Methyl und Salzsäuregas dieselbe am Methylen bewirkt.

Versuch zur Darstellung des Benzalbenzoylacetons.

$$C_6H_5 . CO . \underset{\displaystyle C_6H_5 . HC.}{\overset{\|}{C}} . CO\,CH_3$$

Es war Knövenagel[1] gelungen, mit Hilfe von organischen Basen (Piperidin, Diäthylanilin) Benzaldehyd und Benzoylaceton in molekularen Mengen zu Benzalben-

1) Ber. 36. 2134 (1903).

zoylaceton zu kondensieren. Er erhielt einen Körper vom Smp. 98—99°, dem er folgende Konstitution gab

$$C_6H_5.CO.C.CO.CH_3$$
$$\quad\quad\quad

Analyse.

0,2228 g Substanz gaben 13,4 ccm Stickstoff bei 17° C und 762 mm Druck.

Berechnet: N = 6,83 %

Gefunden: N = 7,0 %.

Oxydationsversuch des m. Nitrobenzalmethyläthylketons.

Da bei dem m-Nitrobenzalmethyläthylketon sowohl die Methyl- als auch die Methylengruppe des Methyläthylketons mit dem m-Nitrobenzalrest reagieren kann, wurde zur Feststellung der Konstitution versucht, durch Oxydation mit unterchlorigsaurem Natron zur ungesättigten Säure zu gelangen. — Diese Oxydationsversuche wurden in der schon mehrfach oben beschriebenen Weise ausgeführt, ich erhielt jedoch bei kürzerer Einwirkung des Natriumhypochlorids das Ausgangsmaterial quantitativ zurück, während sich bei längerer Einwirkung direkt Benzoesäure bildete.

Es scheint demnach nicht wahrscheinlich, dass dem m-Nitrobenzalmethyläthylketon die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3.C.CO.CH_3 \\ \quad\quad\quad\

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und insbesondere Herrn Professor Dr. R. Stoermer meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden.